

矿浆  
电解  
原理

杨显万 张英杰 著

KUANGJIANG DIANJIIE YUANLI

冶金工业出版社

矿 浆

电 解

原 理

编 者 孙 凤 忠 著

冶金工业出版社

北京 100070

76.122  
683

# 矿浆电解原理

杨显万 张英杰 著

冶金工业出版社

2000

## 内 容 简 介

本书是国内外第一本系统阐述矿浆电解基础理论的专著。作者在实验研究与热力学计算的基础上,阐明了多金属复杂硫化矿矿浆电解过程的热力学、电极过程动力学与非电极过程动力学,揭示了矿浆电解时硫化矿的浸出机理。该书可供从事提取冶金的科技人员阅读,亦可供大专院校有关专业师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

矿浆电解原理/杨显万等著. —北京:冶金工业出版社, 2000. 5

ISBN 7-5024-2553-5

I. 矿… II. 杨… III. 矿浆-电解冶金-理论  
IV. TF111.52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 14456 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 谭学余 美术编辑 王耀忠 责任校对 朱翔 责任印制 牛晓波

北京源海印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2000 年 5 月第 1 版, 2000 年 5 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 5.375 印张; 160 千字; 161 页; 1-1000 册

22.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64013877

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 序

矿浆电解是一项新技术,也是一项很有发展前景的技术。国家发展计划委员会已把该项技术列入我国第一部引导高技术产业化发展指导性文件——《当前国家优先发展的高技术产业化重点领域指南》。国内外关于矿浆电解的著作很少,1999年由冶金工业出版社出版、邱定蕃院士撰写的《矿浆电解》,首次对国内外矿浆电解技术的研究与进展作了较系统的总结,这次出版的《矿浆电解原理》一书,着重在论述矿浆电解有关的一些基础理论方面的问题。此书是在张英杰教授的博士论文《元阳金精矿矿浆电解基础理论研究》的基础上,经过增补与删改而成的。张英杰的博士论文是在杨显万教授与邱定蕃院士的共同指导下完成的,该论文曾得到王淀佐、张国成、李东英、陈景四位院士等20名同行专家的好评。

本书是国内外第一本系统阐述矿浆电解基础理论的专著。作者在实验研究与热力学计算的基础上,阐明了多金属复杂硫化矿矿浆电解过程的热力学、电极过程动力学与非电极过程动力学,揭示了矿浆电解时硫化矿的浸出机理。必须看到,矿浆电解也是一项发展中的技术,它的应用范围还将不断扩大,其理论与实践也将进一步丰富与完善,本书自然也不可能包罗矿浆电解原理的全部内容。我们撰写并出版这本书是建立系统的矿浆电解理论的初步尝试,作为今后这方面工作的一个起点,并希望能对作者认识矿浆电解有所裨

44472

益。

当然,由于水平所限,书中自然难免有不足甚至谬误之处,也恳请各位不吝赐教。首先要感谢邱定蕃院士,在他的热心倡议下开展的该项研究,得到了他许多具体的帮助与指导。该项研究与该书的撰写还先后得到云南省科委、云南省计委、云南冶金集团总公司等单位 and 吴凡、王吉坤等同志的大力支持,以及飞秀英、郭忠诚、司云森、邓纶浩、马克毅、李敦钊、刘福华等的积极参与和鼎力相助,在此表示衷心的感谢。

作者

1999年9月1日



**杨显万** 昆明理工大学教授，博士生导师。1937年生，1960年毕业于莫斯科有色金属及黄金学院稀有金属冶金专业，其后一直在昆明理工大学从事有色冶金方面的教学与科研工作，曾任冶金系主任、昆明理工大学副校长。在国内外发表湿法冶金与复合电沉积方面的论文100余篇，先后与他人合作撰写并出版了《高温水溶液热力学数据计算手册》、《湿法冶金》、《化学镀镍》、《微波能的技术新应用》。获省部级科技进步奖5项，发明专利2项。



**张英杰** 昆明理工大学教授，工学博士。1963年生，1987年获得哈尔滨工业大学应用化学硕士学位，1999年获昆明理工大学有色冶金博士学位，1997年赴英国曼彻斯特理工大学（UMIST）腐蚀与防护中心作访问学者，在电化学方面有扎实的基础和深入研究。在国内外发表学术论文近30篇。



# 目 录

1 概述 .....	1
1.1 矿浆电解的历史沿革和国内外状况 ...	1
1.2 矿浆电解基础理论研究的国内外状况 ...	4
1.3 矿浆电解的工艺流程 .....	6
1.4 矿浆介质的选择 .....	7
1.5 矿浆电解槽 .....	8
1.6 矿浆电解技术的优越性 .....	9
1.7 矿浆电解过程概貌 .....	10
2 过程热力学 .....	11
2.1 铅矾在氯化钠溶液中的溶解度 .....	11
2.2 方铅矿在氯化钠溶液中的溶解度 .....	12
2.3 PbS-H <sub>2</sub> O 系 E-pH 图 .....	14
2.4 PbS-Cl <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O 系 E-pH 图 .....	17
2.5 Ag <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O 系与 Ag <sub>2</sub> S-Cl <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O 系 的 E-pH 图 .....	20
2.6 Cu(I)-Cu(II)-Cl <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O 系热力学平衡 .....	24
2.6.1 数据的选择 .....	24
2.6.2 Cu(I)-Cu(II)-Cl <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O 系 水溶物种的分布 .....	27
2.7 Cu(I)-Cu(II)-Fe(II)-Fe(III) -Cl <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O 系热力学平衡 .....	31
2.7.1 计算方法 .....	31
2.7.2 计算结果 .....	33

2.7.3 讨论与结论	36
2.8 矿浆电解的选择性	37
2.8.1 数据的选择	37
2.8.2 矿浆电解的阳极反应	38
2.8.3 矿浆电解的阴极反应	40
2.8.4 讨论	41
2.9 硫化铜矿浸出过程热力学	43
2.9.1 黄铜矿在氯盐溶液中的酸溶反应	43
2.9.2 硫化铜矿的氧化	45
2.10 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 矿浆电解热力学	47
2.10.1 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 矿在氯盐水溶液中的溶解度	47
2.10.2 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ 系的 $E\text{-pH}$ 图与 $E\text{-lg}[\text{Cl}^-]$ 图	48
2.11 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 矿浆电解热力学	52
2.11.1 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 的溶解度	52
2.11.2 $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系的 $E\text{-pH}$ 图	53
2.11.3 $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ 系的 $E\text{-pH}$ 图	55
<b>3 矿浆电解的电极过程</b>	<b>59</b>
3.1 实验方法及试样	59
3.1.1 实验仪器和装置	59
3.1.2 电化学研究方法	61
3.1.3 稳态极化曲线的测定	61
3.1.4 试验用矿样	62
3.2 元阳金精矿矿粒的阳极氧化	64
3.2.1 元阳金精矿在石墨阳极上氧化的极化曲线	65
3.2.2 矿浆中固体悬浮物含量(固液比 $S:L$ )的影响	67
3.2.3 粒度的影响	68
3.2.4 搅拌速度的影响	68
3.2.5 温度的影响	68

3.3 电极表面双电层结构及其对矿粒阳极氧化的影响	70
3.3.1 经典双电层模型	70
3.3.2 双电层模型的近期进展及研究方法	72
3.3.3 双电层结构对矿粒阳极氧化的影响	74
3.4 Fe(II)的阳极氧化动力学	76
3.4.1 $\text{Fe}^{2+}$ 阳极氧化的速率控制步骤	76
3.4.2 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的影响	77
3.4.3 温度的影响	79
3.4.4 $\text{Cl}^-$ 浓度的影响	81
3.4.5 电极过程动力学参数	81
3.5 方铅矿的阳极氧化	82
3.6 黄铜矿的阳极氧化	85
3.7 黄铁矿的阳极氧化	89
3.8 硫的阳极氧化	92
3.9 矿浆电解的阴极过程	93
3.9.1 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 在石墨阴极上的极化曲线	94
3.9.2 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 在铅阴极上的极化曲线	97
3.9.3 $\text{Cu(I)}$ 的阴极反应	97
<b>4 矿浆电解的非电极过程</b>	<b>107</b>
4.1 铅矿物	107
4.1.1 含铅矿物的酸溶	107
4.1.2 方铅矿的化学氧化	110
4.1.3 方铅矿的化学氧化与非氧化性酸溶 对浸出的贡献	119
4.2 硫化铜矿的浸出	122
4.3 结论	128
<b>5 矿浆电解规律研究</b>	<b>130</b>
5.1 试验设备及方法	130

---

5.1.1	测矿浆电解过程中的 $I-U$ 曲线 .....	130
5.1.2	矿浆电解槽示意图 .....	130
5.2	影响矿浆电解槽电压的各种因素 .....	131
5.2.1	电极材料 .....	131
5.2.2	溶液成分 .....	133
5.2.3	搅拌转速 .....	135
5.3	矿浆电解时矿浆电位的变化规律 .....	136
5.4	矿浆电解时金属的行为规律 .....	138
5.5	矿浆液模型 .....	142
5.6	矿浆电解的能耗 .....	145
5.7	结论 .....	146
<b>6</b>	<b>矿浆电解过程的浸出机理 .....</b>	<b>148</b>
6.1	引言 .....	148
6.2	矿粒的阳极氧化对浸出的贡献 .....	149
6.3	化学溶解、化学氧化与阳极氧化对浸出的相对贡献 .....	152
6.4	矿浆电解时硫化矿浸出机理的总示意图 .....	155
6.5	结论 .....	155
	<b>参考文献 .....</b>	<b>157</b>

# 1 概述

## 1.1 矿浆电解的历史沿革和国内外状况<sup>[1]</sup>

矿浆电解 (Slurry Electrolysis) 是将浸出、部分溶液净化和电积等过程结合在一个装置中进行, 向这个装置加入磨细了的矿石或精矿, 直接从这个装置中产出产品。矿浆电解的历史并不长, 较明确地提出矿浆电解的概念是在 20 世纪 70 年代。最早期的报道来自 1966 年 E. C. Brace 获得的一项关于铜电解沉积的美国专利<sup>[2]</sup>。1971 年美国 Cyprus 冶金公司 P. R. Kruesi 提出一项专利, 以碱金属或碱土金属氯化物为电解液, 加入粒度小于  $200\mu\text{m}$  的矿粉, 控制 pH 低于 3.9 和温度  $105\text{C}$ , 阳极电流密度不低于  $130\text{A}/\text{m}^2$ , 可以从硫化铅矿中电解回收铅, 并可用此法处理其他一些硫化物<sup>[3]</sup>, 此后, P. R. Kruesi 还申报了处理钼和铋硫化物的专利<sup>[4]</sup>。处理黄铜矿、铅锌硫化物<sup>[5]</sup>以及回收镍、钴和铁的专利<sup>[6]</sup>也相继问世。

1974 年, 澳大利亚 Intec 冶金公司的 P. K. Everett 取得了用矿浆电解法生产电池用二氧化锰的专利权<sup>[7]</sup>。澳大利亚的 BHP (Broken Hill Proprietary Company) 买下了该专利, 并建立了中间试验厂, 用低品位锰矿作原料, 通过矿浆电解直接生产电池用二氧化锰。其后, Intec 公司与 Amdex 勘探公司联合组成 Dextec 冶金公司, 由该公司发展起来的新技术统称 Dextec 法。Dextec 公司于 1977 年取得了硫化铜精矿矿浆电解的专利权<sup>[8]</sup>。1977 年 Everett 发明了黄铜矿一步转化为铜、氧化铁和元素硫的矿浆电解法<sup>[9]</sup>, 明确提出可在一个电解槽中从矿石直接产出金属铜。

20 世纪 70 年代到 80 年代, Everett 申报了一系列的专利, 1975 年提出了处理黄铜矿的新方法<sup>[10]</sup>, 之后又设计了加搅拌的隔膜电解槽, 在 1981 年和 1983 年的国际会议上公布了 Dextec 炼铜法和 Dextec 炼铅法<sup>[11]</sup>。另外, Everett 还设计了特殊结构的电解槽。

Dextec 法从小型电解槽试验逐渐扩大, 经历了 5L、100L、300L 直至 9m<sup>3</sup> 电解槽试验, 并在南非和瑞典进行了半工业规模的连续试验, 取得了一系列有用数据, 但也存在很多问题。一些学者对 Dextec 方法持肯定态度, 认为它将在节能和减轻环境污染方面具有重要意义; 但另有一些学者却对此持保留态度。由于 Dextec 法涉及许多工程化问题, 诸如, 其一是电解槽结构较复杂, 操作困难; 其二是在工艺上存在着浸出反应缓慢, 反应时间长的问题, 而且电解液中 Cu<sup>2+</sup> 逐步升高, 特别在反应中后期, 电耗升高。这些困难阻碍了矿浆电解的工业化, 目前, 国外仍未进入工业规模的生产。1992 年澳大利亚的 P. K. Everett 承认“在低能耗时产出的矿浆电解产品不能满足最重要的调节市场的特殊需要”<sup>[12]</sup>, 他发表了新的 Intec 铜制取过程, 该过程把浸出与电解分开进行。此后, 专门研究矿浆电解的 Dextec 冶金公司解散, 事实上宣布放弃矿浆电解的研究。

北京矿冶研究总院自 1978 年以来, 率先在国内进行了黄铜矿、方铅矿、多金属硫化矿、含金、银的铜铅矿, 铋矿及废杂铜物料的矿浆电解试验, 进行过 100L 的试验室扩大试验及 1m<sup>3</sup> 的半工业试验, 取得了良好的试验指标, 并首先在湖南柿竹园实现了产业化, 用矿浆电解取代原来的火法工艺, 从辉铋矿中提取铋, 建成了 200t/a 金属铋的生产线, 并于 1996 年投产。该生产线投产两年多的实践证明矿浆电解处理辉铋矿生产运行顺畅, 比原火法冶金工艺有明显的优越性。两者的比较见表 1-1, 该厂拟于 1999 年将金属铋的生产规模扩大到 600t/a。

广东廉江银矿产出一种含银 1%, 金 20g/t, 铅、铜、锌含量在 2%~13% 的精矿。此类矿属于低品位复杂精矿, 用现有的冶炼方

法处理存在工艺复杂、有价金属回收率低、经济效益差等缺点。在我国许多矿山也有类似这种含金银的矿物。北京矿冶研究总院用矿浆电解处理该种矿物,开发出矿浆电解-氧化除铜-亚钠提银新工艺。矿浆电解单槽扩大试验电解槽的搅拌速度 300r/min,电解液温度 60°C,电流强度 400A,电流密度 100A/m<sup>2</sup>,矿浆液含 NaCl 200g/L,处理量为 30kg/槽,处理时间为 270min,银浸出率为 97%,铅浸出率为 99.28%。阴极析出的铅银粉含铅 80%~85%,含银 8%~12%,含铜 5%~7%,全流程银直收率 90%,回收率 98%<sup>[15]</sup>。利用该项技术已在廉江银矿建成处理能力为 3000t/a 的工厂,并于 1997 年投产。

表 1-1 矿浆电解与反射炉冶炼的对比<sup>[13][14]</sup>

项 目	矿 浆 电 解	反 射 炉
铋的回收率/%	98	90
对环境的影响	洁净	熔炼产生气体含有 Be、F、SO <sub>2</sub>
对矿石的要求	适应性好,允许品位在较大范围内波动	只能用高品位铋精矿, SiO <sub>2</sub> <5%
辅助价格/元 · t <sup>-1</sup>	2852	4750

云南省元阳金精矿属难处理金矿,北京矿冶研究总院用矿浆电解法对该矿进行预处理取得了良好的结果<sup>[16]</sup>,扩大试验所用的金矿成分示于表 1-2。

表 1-2 金精矿化学分析结果

元 素	Pb	Cu	Fe	Zn	Sb	S	Ag/g · t <sup>-1</sup>	Au/g · t <sup>-1</sup>
含量/%	8.65	3.46	29.14	0.085	0.12	29.39	183	53.85

单槽扩大试验电解槽的搅拌速度 300r/min,电解液温度 60°C 电流密度 150A/m<sup>2</sup>,pH 值为 1~1.5,NaCl 浓度 200g/L,1.7 倍理论电解时间。经过矿浆电解处理,使精矿中对氰化浸金有害的金属

脱除率分别达到 Pb 约 97%, Cu 约 42%~53%, 并在阴极上产出铅粉(含 Cu、Ag)。

应用该项技术正在云南省元阳金矿建设精矿处理能力为 3000t/a 的生产线, 该项目被国家发展计划委员会列为重点工业试验项目, 已于 1999 年 12 月投产并于 2000 年 3 月通过了验收与鉴定。

鉴于北京矿冶研究总院在矿浆电解实验研究和产业化方面取得的巨大进展, 该项成果荣获 1998 年国家发明二等奖。

国家发展计划委员会已把矿浆电解技术列入我国第一部引导高技术产业发展指南性文件——《当前国家优先发展的高技术产业化重点领域指南》。

## 1.2 矿浆电解基础理论研究的国内外状况

国内外关于矿浆电解基础理论研究不多, 澳大利亚 Dextec 冶金公司曾委托澳大利亚新南威尔士大学冶金系的 P. A. Spencer 和 B. Harris 对矿浆电解的机理进行研究, 其研究结果发表于 1980 年<sup>[17]</sup>, 该研究认为黄铜矿矿浆电解在机理上有着与一般浸出反应不同的电学性质。黄铜矿可直接进行电氧化或者电化学浸出, 这种电化学反应是发生在矿物颗粒、电解液、空气泡和阳极表面之间。Everett 认为, 黄铜矿颗粒与阳极表面的碰撞使之失去电子而被氧化, 这是黄铜矿被浸出的主要原因。他们一致认为在矿浆电解槽中, 在他们的研究条件下二价铜和三价铁的浸出作用微弱, 不是黄铜矿浸出的主要原因, 他们还测定了  $\text{CuCl}$  溶液的电位与溶液  $\text{NaCl}$  浓度的关系, 通过  $E-\lg[\text{Cl}^-]$  线的斜率得出结论:

在温度 298K, 氯化物浓度 1.0~4.0mol/L 的试验条件下, 曲线可分成三个明显的区域:

- (1) 氯化物浓度小于 1.5mol/L 时, 铜以  $\text{CuCl}_2^-$  为主;
- (2) 氯化物浓度为 1.5~3.0mol/L 时, 以  $\text{CuCl}_3^{2-}$  为主;



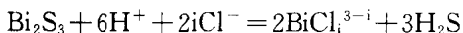
(3) 氯化物浓度为 3.0~4.0mol/L 时,氯化物与铜之比为 1.5,并假定在这个区域铜仅仅生成简单的稳定配合物,此时铜则以  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  为主。

在温度 353K 下,有下列三个区域:

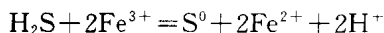
- (1) 氯化物浓度小于 1.5mol/L 时,铜以  $\text{CuCl}_2^-$  为主;
- (2) 氯化物浓度为 1.5~2.0mol/L 时,铜以  $\text{CuCl}_3^{2-}$  为主;
- (3) 氯化物浓度大于 2.5mol/L 时,铜以  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  为主。

北京矿冶研究总院邱定蕃等研究了铜矿浆电解的阳极反应、浸出电解过程中氯离子的作用及黄铜矿浸出电解过程中的物相变化等,其研究结果在文献[1]中作了介绍。他们认为黄铜矿矿浆电解的浸出机理包含了化学浸出和阳极氧化两个方面,黄铜矿矿浆电解中黄铜矿的浸出是化学浸出和阳极氧化的共同贡献,在进行矿浆电解的不同阶段,这两种反应都曾起到过主要作用<sup>[18]</sup>。

以上研究工作基本是围绕黄铜矿的矿浆电解。王成彦等<sup>[19]</sup>研究了矿浆电解时辉铋矿的浸出机理。通过测绘在酸性氯化钠溶液中有矿无铁(离子)、有铁无矿与有矿有铁等各种不同情况下石墨阳极上的  $\eta$ - $i$  曲线,表明在石墨阳极上主要发生的是  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化。而辉铋矿矿浆电解浸出渣的显微观察表明,矿浆电解过程产生的元素硫主要以单体的硫珠存在,因而作者断定辉铋矿的浸出机理主要是通过酸溶反应:



所生成的  $\text{H}_2\text{S}$  立即与溶液中  $\text{Fe}(\text{III})$  作用:



以上文献表明,直接围绕矿浆电解的基础理论研究,国内外虽然已做过一些工作,但缺乏系统性和深入性,一些结论还值得商榷。1997 年以来,杨显万、张英杰等对矿浆电解的基础理论作了较为深入系统的研究,其成果反映在本书中。对方铅矿矿浆电解的基础理论,名古屋大学作了一些研究<sup>[20,21]</sup>,绘出了不同温度、不同 NaCl 浓度溶液中  $\text{PbCl}_2$  的溶解度曲线,测绘了  $\text{PbS}$  在  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (6%) 溶液中